

09/0262

PCT/JP 00/02166

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

04.04.00

REC'D 26 MAY 2000

WIPO

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 4月22日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第114850号

出 願 人

Applicant(s):

鐘淵化学工業株式会社

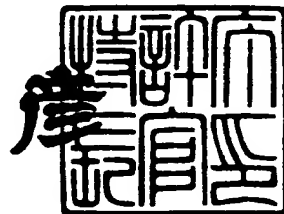
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 5月12日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3035007

【書類名】 特許願

【整理番号】 OSK-4025

【提出日】 平成11年 4月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 67/00

C08K 3/34

C08G 63/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 5 - 3 2 - B 5 0 4

【氏名】 鈴木 紀之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 2 - 2 3 - B 3 0 6

【氏名】 野間 智也

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 古田 武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 強化ポリエステル樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性ポリエステル樹脂、繊維状充填材、および膨潤性ケイ酸塩を含有する強化ポリエステル樹脂組成物であって、樹脂組成物中に含有される膨潤性ケイ酸塩のうち等価面積円直径 $[D]$ が 3000 \AA 以下である膨潤性ケイ酸塩の比率が 20% 以上である、強化ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 2】 熱可塑性ポリエステル樹脂、繊維状充填材、および膨潤性ケイ酸塩を含有する強化ポリエステル樹脂組成物であって、樹脂組成物中の膨潤性ケイ酸塩の等価面積円直径 $[D]$ の平均値が 5000 \AA 以下である、強化ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 3】 膨潤性ケイ酸塩の等価面積円直径 $[D]$ の平均値が 5000 \AA 以下である、請求項 1 に記載の強化ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 4】 熱可塑性ポリエステル樹脂、繊維状充填材、および膨潤性ケイ酸塩を含有する強化ポリエステル樹脂組成物であって、膨潤性ケイ酸塩の単位比率当たり、樹脂組成物の面積 $100 \mu\text{m}^2$ 中で分散する粒子数で定義される $[N]$ 値が 30 以上である、強化ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 5】 樹脂組成物中の膨潤性ケイ酸塩の平均アスペクト比（層長さ／層厚の比）が $10 \sim 300$ である、請求項 1、2、3、または 4 に記載の強化ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 6】 膨潤性ケイ酸塩の最大層厚が 2000 \AA 以下である、請求項 1、2、3、4 または 5 に記載の強化ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 7】 膨潤性ケイ酸塩の平均層厚が 500 \AA 以下である、請求項 1、2、3、4、5、または 6 に記載の強化ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 8】 繊維状充填材が樹脂組成物中に $0.5 \sim 30$ 重量% 含有される、請求項 1、2、3、4、5、6、または 7 に記載の強化ポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂、繊維状充填材、および膨潤性ケイ酸塩を含有する強化ポリエステル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

熱可塑性ポリエステル樹脂と繊維状充填材を含む強化ポリエステル樹脂は機械的特性や耐熱性が優れる為に、電子・電気部品、自動車外装、家電製品部品、機械・機構部品等、種々の用途に利用されている。しかしながら、上記ポリエステル樹脂は射出成形時に繊維状充填材が配向する事によって、得られる成形品の寸法精度が著しく低下する等の問題があった。上記問題を改善する手段として、（１）ポリエチレンテレフタレートとガラス繊維に非繊維状無機物を加える技術（特開昭 5 4 - 7 4 8 5 2 号）、（２）ポリブチレンテレフタレートとガラス繊維（GF）と破碎鉱物繊維を組み合わせる技術（特開昭 6 1 - 2 5 4 6 5 5 号）、（３）ポリエチレンテレフタレートとガラス繊維とマイカを組み合わせる技術（特開昭 6 2 - 5 9 6 6 1 号）など、ガラス繊維と他の無機充填材を組み合わせる方法が試みられてきた。しかしながら、上記の従来技術では、少量の無機充填材では寸法精度の改善効果が不十分であり、寸法精度を改善するために多量の無機充填材を用いると、比重の増加、成形品表面外観の悪化、強度の低下等、別の問題が生じていた。

【0003】

こうした無機充填材の配合における欠点は、一般に、該無機充填材の分散不良や分散粒子サイズが大きすぎることに起因するものと考えられており、改善が望まれている。無機物の中でも層状ケイ酸塩を熱可塑性樹脂中に微分散化する試みとして、（４）層電荷が 0. 2 から 1. 0 であり底面間隔が初期の 5 倍以上に拡大された層状無機充填剤と熱可塑性ポリエステル樹脂を含有する樹脂組成物に関する発明（特開平 7 - 2 6 1 2 3 号公報）、（５）結晶性熱可塑性樹脂中に層状ケイ酸塩が分子レベルの結晶核としてアスペクト比 2 0 以上で分散された樹脂組成物に関する発明（特開平 9 - 1 8 3 9 1 0 号公報）、（６）熱可塑性樹脂中に平均層厚が 2 5 ~ 1 0 0 0 Å でアスペクト比が 2 0 ~ 3 0 0 である層状ケイ酸塩

が分散された樹脂組成物に関する発明（特開平 9 - 1 2 4 8 3 6 号公報）が開示されている。しかしながら、上記技術によっても層状ケイ酸塩が十分に均一微分散化させる事ができず、寸法精度への改良効果は十分でなかった。

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的はこの様な問題を改善する事にあり、熱可塑性ポリエステル樹脂と繊維状充填材を含む組成物中に非常に微細な無機充填材を均一分散する事によって、寸法精度を改善された強化ポリエステル樹脂組成物を提供する事である。

【0 0 0 5】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、鋭意検討の結果、本発明者らは、無機充填材として膨潤性ケイ酸塩を用い、該膨潤性ケイ酸塩を単位層に分離劈開する事によって、従来では達成できないほどに非常に微小な薄板状の粒子に細分化すること、個々独立に均一分散した微小薄板状粒子には寸法精度改善効果と共に機械的特性や耐熱性の向上効果もあること、その為、従来技術に比べて繊維状充填材の添加量も少量でよく、少量添加であれば寸法精度に対する繊維状充填材の影響も小さいことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0 0 0 6】

すなわち本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂、従来に比べて少量の繊維状充填材および均一分散した微小薄板状膨潤性ケイ酸塩を含有する強化ポリエステル樹脂組成物である。

【0 0 0 7】

本発明の第 1 は、熱可塑性ポリエステル樹脂、繊維状充填材、および膨潤性ケイ酸塩を含有する強化ポリエステル樹脂組成物であって、樹脂組成物中に含有される膨潤性ケイ酸塩のうち等価面積円直径 $[D]$ が 3000 \AA 以下である膨潤性ケイ酸塩の比率が 20% 以上である、強化ポリエステル樹脂組成物に関する。

【0 0 0 8】

本発明の第 2 は、熱可塑性ポリエステル樹脂、繊維状充填材および膨潤性ケイ酸塩を含有する強化ポリエステル樹脂組成物であって、樹脂組成物中の膨潤性ケ

イ酸塩の等価面積円直径 [D] の平均値が 5 0 0 0 Å 以下である、強化ポリエステル樹脂組成物に関する。

【 0 0 0 9 】

好ましい実施態様としては、本発明の第 1 記載の強化ポリエステル樹脂組成物において、膨潤性ケイ酸塩の等価面積円直径 [D] の平均値が 5 0 0 0 Å 以下である、強化ポリエステル樹脂組成物に関する。

【 0 0 1 0 】

本発明の第 3 は、熱可塑性ポリエステル樹脂、繊維状充填材、および膨潤性ケイ酸塩を含有する強化ポリエステル樹脂組成物であって、膨潤性ケイ酸塩の単位比率当たり、樹脂組成物の面積 $100 \mu m^2$ 中で分散する粒子数で定義される [N] 値が 30 以上である、強化ポリエステル樹脂組成物に関する。

【 0 0 1 1 】

好ましい実施態様としては、前記いずれかの記載の強化ポリエステル樹脂組成物において、樹脂組成物中の膨潤性ケイ酸塩の平均アスペクト比（層長さ／層厚の比）が 10 ～ 300 である、強化ポリエステル樹脂組成物に関する。

【 0 0 1 2 】

好ましい実施態様としては、前記いずれかの記載の強化ポリエステル樹脂組成物において、樹脂組成物中の膨潤性ケイ酸塩の最大層厚が 2 0 0 0 Å 以下である、強化ポリエステル樹脂組成物に関する。

【 0 0 1 3 】

好ましい実施態様としては、前記いずれかの記載の強化ポリエステル樹脂組成物において、樹脂組成物中の膨潤性ケイ酸塩の平均層厚が 5 0 0 Å 以下である、強化ポリエステル樹脂組成物に関する。

【 0 0 1 4 】

好ましい実施態様としては、前記いずれかの記載の強化ポリエステル樹脂組成物において、繊維状充填材が樹脂組成物中に 0.5 ～ 30 重量%含有される、強化ポリエステル樹脂組成物に関する。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

本発明で用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂とは、ジカルボン酸化合物および／またはジカルボン酸のエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分、及びジオール化合物および／またはジオール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジオール成分との反応により得られる従来公知の任意の熱可塑性ポリエステル樹脂である。

【0016】

前記主成分とするとは、酸成分又はジオール成分中に占めるそれぞれの割合が80%以上、さらには90%以上であることを意図し、上限は100%である。

【0017】

熱可塑性ポリエステルの具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサン-1, 4-ジメチルテレフタレート、ネオペンチルテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリヘキサメチレンナフタレートなどが挙げられる。また、これらの樹脂の製造に使用される酸成分および／またはジオール成分を2種以上用いて製造した共重合ポリエステルが挙げられる。

【0018】

上記の熱可塑性ポリエステル樹脂は単独で、または組成あるいは成分の異なるものと及び／または固有粘度の異なるものを2種以上組み合わせて使用し得る。

【0019】

前記ポリエステル樹脂の中では、強度、弾性率、コスト等の点から、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサン-1, 4-ジメチルテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが好ましい。

【0020】

熱可塑性ポリエステルの分子量は、フェノール／テトラクロロエタン（5／5重量比）混合溶媒を用いて、25℃で測定した対数粘度が0.3～2.0（dl/g）のものが好ましく、より好ましくは0.3～1.8（dl/g）であり、さらに好ましくは0.3～1.5（dl/g）であり、特に好ましくは0.3～1.2（dl/g）である。対数粘度が0.3（dl/g）未満である場合、得

られる強化ポリエステル樹脂組成物の機械的特性や耐衝撃性が低く、また、 $2.0 (dl/g)$ より大きい場合は溶融粘度が高い為に成形流動性が低下する傾向がある。

【0021】

本発明で用いられる繊維状充填材は特に限定されることはなく、通常一般に用いられる繊維状物が使用され得る。繊維状充填材の具体例としては、ガラス繊維、カーボン繊維、アラミド繊維、炭化珪素繊維、アルミナ繊維およびボロン繊維の他、炭化ケイ素ウイスキー、窒化ケイ素ウイスキー、酸化マグネシウムウイスキー、チタン酸カリウムウイスキーおよびアルミノボレートウイスキー等のウイスキー類、ウォラストナイト、ゾノトライト、PMF、石膏繊維、ドーソナイト、MOS、ホスフェートファイバーおよびセピオライト等の針状結晶物が挙げられる。

【0022】

機械的特性や耐熱性の改善効果および入手の容易さ等を考慮すると、繊維状充填材の好ましい具体例としては、ガラス繊維、カーボン繊維、チタン酸カリウムウイスキー、窒化ケイ素ウイスキー、アラミド繊維、アルミナ繊維であり、より好ましくは、ガラス繊維およびカーボン繊維である。

【0023】

本発明で用いられる繊維状充填材の形状は特に限定されないが、繊維径があまり小さすぎるとその製造が困難であり、あまり大きすぎると得られる成形品の機械物性等が低下する傾向にあり、またアスペクト比があまり小さすぎると補強効果が小さく、あまり大きすぎると成形品の外観を損なったり寸法精度が低下する傾向がある。従って、強化用充填材の形状は、例えば、ガラス繊維およびカーボン繊維の場合は、 $2 \sim 20 \mu m$ であり、好ましくは $3 \sim 18 \mu m$ であり、より好ましくは $4 \sim 15 \mu m$ である。繊維径が $2 \mu m$ より小さいとその製造が困難であり、 $20 \mu m$ より大きいと得られる成形品の表面性や機械物性等が低下する傾向にある。また、アスペクト比（繊維長さ／繊維径の比）が成形体中において、好ましくは $2 \sim 70$ であり、好ましくは $3 \sim 60$ であり、より好ましくは $5 \sim 50$ である。アスペクト比が 2 より小さいと弾性率や熱変形温度の改善効果が小さく

なる傾向があり、また、70より大きいと成形品の外観を損なったり寸法精度が低下する傾向がある。繊維状充填材のアスペクト比とは、本発明の強化ポリエステル樹脂組成物中の繊維状充填材の繊維長を繊維径で除した値である。本明細書において繊維長とは、本発明の強化ポリエステル樹脂組成物中に分散している個々の繊維状充填材の長さの数平均値を意図する。繊維長および繊維径の測定は、顕微鏡などで撮影した写真像上において、100個以上の繊維状充填材を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などを用いて像を画像化し計算機処理する方法や、写真から直接測り取る方法等により定量化できる。

【0024】

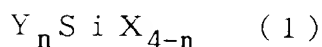
本発明の強化ポリエステル樹脂組成物において、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、繊維状充填材の添加量の上限値は30重量%であり、好ましくは25重量%であり、より好ましくは20重量%であり、特に好ましくは15重量%である。上限値が30重量%より大きいと、寸法精度の低下、表面外観の低下を招く傾向がある。繊維状充填材の添加量の下限値は0.5重量%であり、好ましくは1.0重量%であり、より好ましくは1.5重量%である。添加量が0.5重量%より少ないと機械的特性や耐熱性の改善効果が得られ難くなる場合がある。

【0025】

本発明で用いられる膨潤性ケイ酸塩とは、シラン系化合物や有機オニウム塩等の表面処理剤や膨潤剤等による処理を行わない、主として酸化ケイ素の四面体シートと、主として金属水酸化物の八面体シートから形成され、例えば、スメクタイト族粘土および膨潤性雲母などが挙げられる。即ち本発明では、シラン系化合物や有機オニウム塩等の表面処理剤や膨潤剤等で膨潤性ケイ酸塩を処理する必要がないため、それら表面処理剤や膨潤剤等による樹脂の劣化、着色、熱安定性の低下等の悪影響がない。

【0026】

ここでいうシラン系化合物とは、通常一般に用いられる任意のものが使用され得、下記一般式(1)：



で表されるものである。一般式(1)中の n は0～3の整数であり、 Y は、置換基を有していても良い炭素数1～25の炭化水素基である。炭素数1～25の炭化水素基が置換基を有する場合の置換基の例としては、例えばエステル結合で結合している基、エーテル結合で結合している基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、末端にカルボニル基を有する基、アミド基、メルカプト基、スルホン結合で結合している基、スルフィニル結合で結合している基、ニトロ基、ニトロソ基、ニトリル基、ハロゲン原子および水酸基などが挙げられる。これらの内の1種で置換されていても良く、2種以上で置換されていても良い。 X は加水分解性基および(または)水酸基であり、該加水分解性基の例としては、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、ケトオキシム基、アシルオキシ基、アミノ基、アミノキシ基、アミド基、ハロゲン原子よりなる群から選択される1種以上である。一般式(1)中、 n または $4-n$ が2以上の場合、 n 個の Y または $4-n$ 個の X はそれぞれ同種でも異種でも良い。

【0027】

ここでいう炭化水素基とは、直鎖または分岐鎖(すなわち側鎖を有する)の飽和または不飽和の一価または多価の脂肪族炭化水素基、および芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基を意味し、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基、ナフチル基、シクロアルキル基等が挙げられる。本明細書において、「アルキル基」という場合は、特に指示が無い限り「アルキレン基」等の多価の炭化水素基を包含することを意図する。同様にアルケニル基、アルキニル基、フェニル基、ナフチル基、及びシクロアルキル基は、それぞれアルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基、ナフチレン基、及びシクロアルキレン基等を包含する。

【0028】

上記一般式(1)において、 Y が炭素数1～25の炭化水素基である場合の例としては、デシルトリメトキシシランの様に直鎖長鎖アルキル基を有するもの、メチルトリメトキシシランの様に低級アルキル基を有するもの、2-ヘキセニルトリメトキシシランの様に不飽和炭化水素基を有するもの、2-エチルヘキシルトリメトキシシランの様に側鎖を有するアルキル基を有するもの、フェニルトリ

エトキシシランの様にフェニル基を有するもの、3- β -ナフチルプロピルトリメトキシシランの様にナフチル基を有するもの、及びp-ビニルベンジルトリメトキシシランの様にアラルキル基を有するものが挙げられる。Yが炭素数1~25の炭化水素基の中でも特にビニル基を有する基である場合の例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、及びビニルトリアセトキシシランが挙げられる。Yがエステル基で結合している基で置換されている基を有する基である場合の例としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがエーテル基で結合している基で置換されている基を有する基である場合の例としては、 γ -ポリオキシエチレンプロピルトリメトキシシラン、及び2-エトキシエチルトリメトキシシランが挙げられる。Yがエポキシ基で置換されている基である場合の例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがアミノ基で置換されている基である場合の例としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、及び γ -アニリノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがカルボキシル基で置換されている基である場合の例としては、 γ -(4-カルボキシフェニル)プロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yが末端にカルボニル基を有する基で置換されている基である場合の例としては、 γ -ユレイドプロピルトリエトキシシランが挙げられる。Yがメルカプト基で置換されている基である場合の例としては、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがスルホニル基で結合している基で置換されている基を有する基である場合の例としては、 γ -フェニルスルホニルプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがスルフィニル基で結合している基で置換されている基を有する基である場合の例としては、 γ -フェニルスルフィニルプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがニトロ基で置換されている基である場合の例としては、 γ -ニトロプロピルトリエトキシシランが挙げられる。Yがニトロソ基で置換されている基である場合の例としては、 γ -ニトロソプロピルトリエトキシシランが挙げられる。Yがニトリル基で置換されている基である場合の例としては、 γ -シアノエチルトリエトキシシランおよび γ -シアノプロピルトリエトキシシランが挙げられる。Yがハロゲン原子で置換されている基である場合

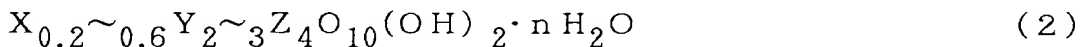
の例としては、 γ -クロロプロピルトリエトキシシランが挙げられる。前記以外に Y が水酸基を有する基であるシラン系化合物もまた使用し得る。その様な例としては、N, N-ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ-3-プロピルトリエトキシシランが挙げられる。水酸基はまたシラノール基(SiOH)の形があり得る。

【0029】

なお、上記のシラン系化合物の置換体、または誘導体もまた含まれる。

【0030】

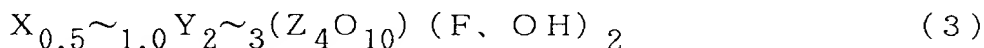
前記のス멕タイト族粘土は下記一般式(2)：



(ただし、XはK、Na、 $1/2$ Ca、及び $1/2$ Mgから成る群より選ばれる1種以上であり、YはMg、Fe、Mn、Ni、Zn、Li、Al、及びCrから成る群より選ばれる1種以上であり、ZはSi、及びAlから成る群より選ばれる1種以上である。尚、 H_2O は層間イオンと結合している水分子を表すが、nは層間イオンおよび相対湿度に応じて著しく変動する)で表される、天然または合成されたものである。該ス멕タイト族粘土の具体例としては、例えば、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、鉄サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンサイト及びベントナイト等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。前記ス멕タイト族粘土の初期の凝集状態における底面間隔は約 $10 \sim 17 \text{ \AA}$ であり、凝集状態でのス멕タイト族粘土の平均粒径はおおよそ $1000 \text{ \AA} \sim 1000000 \text{ \AA}$ である。

【0031】

また、前記の膨潤性雲母は下記一般式(3)：

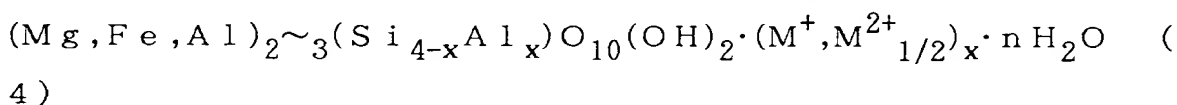


(ただし、XはLi、Na、K、Rb、Ca、Ba、及びSrから成る群より選ばれる1種以上であり、YはMg、Fe、Ni、Mn、Al、及びLiから成る群より選ばれる1種以上であり、ZはSi、Ge、Al、Fe、及びBから成る群より選ばれる1種以上である。)で表される、天然または合成されたものであ

る。これらは、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、及び水と該極性溶媒の混合溶媒中で膨潤する性質を有する物であり、例えば、リチウム型テニオライト、ナトリウム型テニオライト、リチウム型四ケイ素雲母、及びナトリウム型四ケイ素雲母等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。前記膨潤性雲母の初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ10～17 Åであり、凝集状態での膨潤性雲母の平均粒径は約1000～1000000 Åである。

【0032】

上記の膨潤性雲母の中にはバーミキュライト類と似通った構造を有するものもあり、この様なバーミキュライト類相当品等も使用し得る。該バーミキュライト類相当品には三八面体型と二八面体型があり、下記一般式(4)：



(ただし、MはNa及びMg等のアルカリまたはアルカリ土類金属の交換性陽イオン、 $x = 0.6 \sim 0.9$ 、 $n = 3.5 \sim 5$ である)で表されるものが挙げられる。前記バーミキュライト相当品の初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ10～17 Åであり、凝集状態での平均粒径は約1000～5000000 Åである。

【0033】

膨潤性ケイ酸塩の結晶構造は、c軸方向に規則正しく積み重なった純粋度が高いものが望ましいが、結晶周期が乱れ、複数種の結晶構造が混じり合った、いわゆる混合層鉱物も使用され得る。

【0034】

膨潤性ケイ酸塩は単独で用いても良く、2種以上組み合わせて使用しても良い。これらの内では、モンモリロナイト、ベントナイト、ヘクトライトおよび層間にナトリウムイオンを有する膨潤性雲母が、入手の容易さ、得られる強化ポリエステル樹脂組成物中での分散性および強化ポリエステル樹脂組成物の物性改善効果の点から好ましい。

【0035】

本発明の強化ポリエステル樹脂組成物において、熱可塑性ポリエステル樹脂 100 重量部に対する膨潤性ケイ酸塩の配合量の下限値は、代表的には 0.1 重量部であり、好ましくは 0.3 重量部であり、より好ましくは 0.5 重量部であり、さらに好ましくは 1.0 重量部であり、特に好ましくは 1.5 重量部である。配合量の上限値は、代表的には 30 重量部であり、好ましくは 28 重量部であり、より好ましくは 25 重量部であり、更に好ましくは 23 重量部であり、特に好ましくは 20 重量部となるように調製される。膨潤性ケイ酸塩の配合量の下限値が 0.1 重量部未満であると機械的特性、耐熱性、寸法精度の改善効果が不充分となる場合があり、上限値が 30 重量部を超えると成形体の外観や成形時の流動性などが損なわれる傾向がある。

【0036】

また、膨潤性ケイ酸塩に由来する強化ポリエステル樹脂組成物の灰分率の下限値は、代表的には 0.1 重量%であり、好ましくは 0.3 重量%であり、より好ましくは 0.5 重量%であり、さらに好ましくは 1.0 重量%であり、特に好ましくは 1.5 重量%と成るように調製され、灰分率の上限値は、代表的には 23 重量%であり、好ましくは 20 重量%であり、より好ましくは 18 重量%であり、特に好ましくは 15 重量%と成るように調製される。灰分率の下限値が 0.1 重量%未満であると機械的特性、耐熱性、寸法精度の改善効果が不充分となる場合があり、上限値が 23 重量%を超えると成形体の外観や成形時の流動性などが損なわれる傾向がある。

【0037】

本発明の強化ポリエステル樹脂組成物中で分散している膨潤性ケイ酸塩の構造は、配合前の膨潤性ケイ酸塩が有していたような、層が多数積層して成る凝集構造とは全く異なる。すなわち、膨潤性ケイ酸塩の層が劈開して互いに独立して細分化する。その結果、膨潤性ケイ酸塩は強化ポリエステル樹脂組成物中で非常に細かく互いに独立した薄板状で分散し、その数は、配合前の膨潤性ケイ酸塩に比べて著しく増大する。この様な薄板状の膨潤性ケイ酸塩の分散状態は以下に述べる等価面積円直径 [D]、分散粒子数 [N]、アスペクト比（層長さ／層厚の比率）、平均層厚、最大層厚で表現され得る。

【0038】

まず、等価面積円直径 $[D]$ を、顕微鏡などで得られる像内で様々な形状で分散している個々の膨潤性ケイ酸塩の該像上での面積と等しい面積を有する円の直径であると定義する。その場合、強化ポリエステル樹脂組成物中に分散した膨潤性ケイ酸塩のうち、等価面積円直径 $[D]$ が 3000 \AA 以下である膨潤性ケイ酸塩の数の比率は 20% 以上であり、好ましくは 35% 以上であり、さらに好ましくは 50% 以上であり、特に好ましくは 65% 以上である。等価面積円直径 $[D]$ が 3000 \AA 以下である比率が 20% 未満であると強化ポリエステル樹脂組成物の寸法精度、機械的特性や耐熱性の改良効果が充分でなくなる傾向がある。また、本発明の強化ポリエステル樹脂組成物中の膨潤性ケイ酸塩の等価面積円直径 $[D]$ の平均値は 5000 \AA 以下であり、好ましくは 4500 \AA 以下であり、さらに好ましくは 4000 \AA 以下であり、特に好ましくは 3500 \AA 以下である。等価面積円直径 $[D]$ の平均値が 5000 \AA より大きいと強化ポリエステル樹脂組成物の寸法精度、機械的特性や耐熱性の改良効果が十分でなくなり、また表面性も損なわれる傾向がある。下限値は特にないが、おおよそ 100 \AA 未満では効果はほとんど変わらなくなるので、 100 \AA 未満にする必要はない。

【0039】

等価面積円直径 $[D]$ の測定は、顕微鏡などを用いて撮影した像上で、 100 個以上の膨潤性ケイ酸塩の層を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などを用いて画像化して計算機処理することによって定量化できる。

【0040】

また、分散粒子数 $[N]$ 値を、膨潤性ケイ酸塩の単位重量比率当たりの樹脂組成物の面積 $100 \mu\text{m}^2$ 中で分散する粒子数であると定義すると、本発明の強化ポリエステル樹脂組成物中の膨潤性ケイ酸塩の $[N]$ 値は、 30 以上であり、好ましくは 40 以上であり、さらに好ましくは 50 以上であり、特に好ましくは 60 以上である。上限値は特にないが、 $[N]$ 値が 1000 程度を越えると、それ以上効果は変わらなくなるので、 1000 より大きくする必要はない。 $[N]$ 値は、例えば、次のようにして求められ得る。すなわち、本発明の強化ポリエステル樹脂組成物を約 $50 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 厚の超薄切片に切り出し、該切片を TE

M等で撮影した像上で、面積が $100\mu\text{m}^2$ の任意の領域に存在する膨潤性ケイ酸塩の粒子数を、用いた膨潤性ケイ酸塩の重量比率で除することによって求められ得る。あるいは、TEM像上で、100個以上の粒子が存在する任意の領域（面積は測定しておく）を選んで該領域に存在する粒子数を、用いた膨潤性ケイ酸塩の重量比率で除し、面積 $100\mu\text{m}^2$ に換算した値を[N]値としてもよい。従って、[N]値は強化ポリエステル樹脂組成物のTEM写真等を用いることにより定量化できる。

【0041】

また、平均アスペクト比を、本発明の強化ポリエステル樹脂組成物中に分散した膨潤性ケイ酸塩の層長さ／層厚の比の平均値であると定義すると、膨潤性ケイ酸塩の平均アスペクト比は10～300であり、好ましくは15～300であり。更に好ましくは20～300である。平均アスペクト比が10未満であると、得られる強化ポリエステル樹脂組成物の寸法精度、機械的特性、耐熱性への改善効果が十分に得られない場合がある。また、300より大きくても効果はそれ以上変わらないため、平均アスペクト比を300より大きくする必要はない。

【0042】

また、平均層厚を、薄板状で分散した膨潤性ケイ酸塩の層厚みの平均値であると定義すると、本発明の強化ポリエステル樹脂組成物中の膨潤性ケイ酸塩の平均層厚の上限値は500Å以下であり、好ましくは450Å以下であり、より好ましくは400Å以下である。平均層厚が500Åより大きいと、本発明の強化ポリエステル樹脂組成物から得られる成形品の寸法精度の改良効果の他、機械的特性や耐熱性が十分に得られない場合があり、平均層厚の上限値が500Åより大きいと、成形品の表面性が損なわれる他、寸法精度の改良効果が十分に得られない場合がある。平均層厚の下限値は特に限定されないが、10Åより大きい。

【0043】

また、最大層厚を、本発明の強化ポリエステル樹脂組成物中に薄板状に分散した膨潤性ケイ酸塩の層厚みの最大値であると定義すると、膨潤性ケイ酸塩の最大層厚の上限値は、2000Å以下であり、好ましくは1800Å以下であり、より好ましくは1500Å以下である。最大層厚が2000Åより大きいと、得ら

れる強化ポリエステル樹脂組成物の表面性が損なわれ、寸法精度の改良効果が十分に得られない傾向がある。膨潤性ケイ酸塩の最大層厚の下限值は特に限定されないが、10 Åより大きい。

【0044】

層厚および層長さは、強化ポリエステル樹脂組成物を加熱溶融した後に、熱プレス成形あるいは延伸成形して得られるフィルム、および溶融樹脂を射出成形して得られる薄肉の成形品等を、顕微鏡等を用いて撮影される像から求めることができる。

【0045】

すなわち、いま仮に、X-Y面上に上記の方法で調製した肉厚が約0.5~2 mm程度の薄い平板状の射出成形した試験片を置いたと仮定する。上記の試験片をX-Z面あるいはY-Z面と平行な面で約50 μm~100 μm厚の超薄切片を切り出し、該切片を透過型電子顕微鏡などを用い、約4~10万倍以上の高倍率で観察して求められ得る。測定は、上記の方法で得られた透過型電子顕微鏡の象上に置いて、100個以上の膨潤性ケイ酸塩を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などで画像化し、計算機処理する事等により定量化できる。あるいは、定規などを用いて計測しても求めることもできる。

【0046】

本発明の強化ポリエステル樹脂組成物の製造方法は特に限定されず、例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂および該樹脂中に分散した層状ケイ酸塩を含有する層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂と、繊維状充填材とを溶融混練する事により得られる。

【0047】

上記の膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂組成物は、例えば、膨潤性ケイ酸塩と水を含有する膨潤性ケイ酸塩-水分散体を調製する工程（以降、工程（A）と称す）、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーと前記膨潤性ケイ酸塩-水分散体を混合する工程（以降、工程（B）と称す）、重合性プレポリマーを重合する工程（以降、工程（C）と称す）、を包含する方法によって得られる。

【0048】

膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂の製造方法の工程（A）に関し、膨潤性ケイ酸塩－水分散体を調製する方法は特に限定されず、例えば、従来公知の湿式攪拌機を用いて行われる。該湿式攪拌機としては、攪拌翼が高速回転して攪拌する高速攪拌機、高剪断速度がかかっているローターとステーター間の間隙で試料を湿式粉碎する湿式ミル類、硬質媒体を利用した機械的湿式粉碎機類、ジェットノズルなどで試料を高速度で衝突させる湿式衝突粉碎機類などを挙げることができる。混合を効率よく行うためには、攪拌の回転数は500rpm以上、あるいは300（1/s）以上の剪断速度を加える。回転数の上限値は25000rpmであり、剪断速度の上限値は500000（1/s）である。上限値よりも大きい値で攪拌を行っても効果はそれ以上変わらない傾向があるため、上限値より大きい値で攪拌を行う必要はない。

【0049】

膨潤性ケイ酸塩－水分散体には、必要に応じて水と任意の割合で相溶する極性溶媒が含有される。該極性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1，4－ブタンジオール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルホルムアミド等のアミド化合物、その他の溶媒であるジメチルスルホキシドや2－ピロリドン等が挙げられる。これらの極性溶媒は単独で用いても良く2種類以上組み合わせて用いても良い。

【0050】

上記の方法で膨潤性ケイ酸塩－水分散体を調製する事によって膨潤性ケイ酸塩の初期の積層・凝集構造は消失し、層同士の間隔が拡大していわゆる膨潤状態に成る。膨潤状態を表す指標として底面間隔が用いられ得る。すなわち、膨潤性ケイ酸塩－水分散体における膨潤性ケイ酸塩の底面間隔は、初期の底面間隔の3倍以上であり、好ましくは4倍以上であり、更に好ましくは5倍以上である。底面間隔が3倍未満であると、本発明の製造方法で得られる強化ポリエステル樹脂組成物において膨潤性ケイ酸塩が効率的に微分散しない傾向がある。

【0051】

膨潤性ケイ酸塩－水分散体中に含有される膨潤性ケイ酸塩の比率の上限値は特に限定されないが、膨潤性ケイ酸塩の分散性の点から、50重量%であり、好ましくは40重量%であり、より好ましくは30重量%であり、更に好ましくは25重量%であり、特に好ましくは20重量%である。膨潤性ケイ酸塩の比率の下限値は特に限定されないが、作業の効率性の点から、0.5重量%であり、好ましくは1.0重量%であり、より好ましくは1.5重量%であり、更に好ましくは2.0重量%であり、特に好ましくは3.0重量%である。

【0052】

ここで、本明細書において、膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔とは、分散媒に添加する前の、単位層が互いに積層し凝集状態である粒子状の膨潤性ケイ酸塩の底面間隔である事を意図する。

【0053】

底面間隔は小角X線回折法（SAXS）などで求めることが出来る。すなわち、膨潤性ケイ酸塩－水分散体中の膨潤性ケイ酸塩に由来するX線回折ピーク角値をSAXSで測定し、該ピーク角値をBraggの式に当てはめて算出することにより底面間隔を求め得る。

【0054】

上記の工程（B）として、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーと前記膨潤性ケイ酸塩－水分散体を混合する工程を行い得る。

【0055】

ここで、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーとは、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性モノマーおよび低重合度体から選ばれる1種以上を意図する。

【0056】

熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性モノマーとは、ジカルボン酸化合物および／またはジカルボン酸のエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分、及びジオール化合物および／またはジオール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジオール成分を意図する。

【0057】

上記の芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルイソプロピリレンジカルボン酸等が挙げられ、これらの置換体（例えば、メチルイソフタル酸等のアルキル基置換体など）や誘導体（テレフタル酸ジメチル、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル等のようなアルキルエステル化合物など）も使用し得る。また、p-オキシ安息香酸及びp-ヒドロキシエトキシ安息香酸のようなオキシ酸及びこれらのエステル形成性誘導体も使用し得る。これらのモノマーの内の2種以上を混合して用いても良い。得られる強化ポリエステル樹脂組成物の特性を損なわない程度の少量であれば、これらの芳香族ジカルボン酸と共にアジピン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、セバシン酸等のような脂肪族ジカルボン酸を1種以上混合して使用し得る。

【0058】

上記酸成分の中では、得られる熱可塑性ポリエステルの結晶性や強度、弾性率の点から、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、およびそれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

【0059】

また、上記のジオール化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコール等のような脂肪族グリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等のような脂環式グリコール、1, 4-フェニレンジオキシジメタノールのような芳香族ジオールを使用し得る。また、ε-カプロラク톤のような環状エステルも使用し得る。これらの内の2種以上を混合して用いても良い。更に、ポリエステルの弾性率を著しく低下させない程度の少量であるならば、鎖状のジオール化合物（例えば、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール）、及びビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加重合体等（例えば、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加重合体等）などを組み合わせて使用しても良い。

【0060】

前記ジオール成分の中では、取り扱い性および得られるポリエステル樹脂の強度、弾性率等の点から、エチレングリコール、ブチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノールが好ましい。

【0061】

また、熱可塑性ポリエステル樹脂の低重合度体とは、上記重合性モノマーの反応により得られる縮合物であり、かつ、熔融状態において膨潤性ケイ酸塩を含む膨潤性ケイ酸塩-水分散体が十分に均一分散できる程度の熔融粘度となる分子量を有するものを意味する。膨潤性ケイ酸塩-水分散体の均一分散性の点から、低重合度体の対数粘度は0.4 (dl/g) 未満であり、好ましくは0.35 (dl/g) 以下であり、より好ましくは0.30 (dl/g) 以下である。

【0062】

尚、対数粘度が上記の範囲内であれば、熔融状態のポリエステル低重合度体には、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオール化合物またはそのエステル形成性誘導体からなる群から選択される1種または2種以上を新たに添加しても差し支えない。

【0063】

上記の低重合度体を得る方法としては特に限定されない。熱可塑性ポリエステル樹脂の低重合度体を得る方法としては、例えば、ジオール化合物で芳香族ジカルボン酸をエステル化する方法、芳香族ジカルボン酸アルキルエステルとジオール化合物をエステル交換する方法など、通常一般に行われる方法が挙げられる。このように、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオール化合物またはそのエステル形成性誘導体とを縮合反応させて得る方法の他、熱可塑性ポリエステル樹脂の一部あるいは全部をジオール化合物で解重合して得る方法も挙げられる。すなわち、例えば、原料となる熱可塑性ポリエステル樹脂とジオール化合物の混合物を加熱し、150℃付近から熱可塑性ポリエステル樹脂の融点付近の温度範囲で解重合する方法、あるいは、原料となる熱可塑性ポリエステル樹脂を予め熱可塑性ポリエステル樹脂の融点以上で熔融状態とし、そこへジオール化合物を添加・攪拌しながら解重合する方法などが挙げられる。この場合

、複数のジオール化合物を共重合して共重合ポリエステル樹脂にする場合は、前記熱可塑性ポリエステル樹脂を構成するジオール成分とは異なる構造のジオール化合物を添加して解重合に用いることができる。熱可塑性ポリエステル樹脂の解重合に用いられるジオール化合物としては、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性モノマーとして用いられる種々のジオール化合物と同種のものの1種または2種以上が用いられる。ポリエステル低重合度体を得る反応に必要な触媒はエステル交換触媒であり、金属酸化物、炭酸塩、酢酸塩およびアルコラート等の1種または2種以上を使用することが出来る。熱可塑性ポリエステル樹脂の解重合によって得る方法においては、反応に必要な触媒は通常は出発原料である熱可塑性ポリエステル樹脂に既に含有されているが、必要に応じて、前記のエステル交換触媒を新たに添加して使用することが出来る。

【0064】

膨潤性ケイ酸塩－水分散体と熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーとの混合方法は特に限定されない。その様な方法としては、例えば、押出機や重合反応機などを用いて熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーを熔融状態及び／又は溶液とし、次いで液体添加装置などを用いて膨潤性ケイ酸塩－水分散体を添加・混合・脱気する方法などが挙げられる。

【0065】

混合する時期は特に限定されず任意の段階で混合し得る。例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性モノマーの貯蔵・調製時（モノマー調製槽内等）、上記重合性モノマーのエステル交換反応時（エステル交換槽内）、エステル交換物を縮合重合して高分子量化する時（重合槽内等）等に添加混合することができる。混合の速度は、例えば、熔融状態または溶液にした熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーと膨潤性ケイ酸塩－水分散体を一括混合する方法や、膨潤性ケイ酸塩－水分散体を連続的または逐次的に添加する方法が挙げられる。その様に添加する場合、膨潤性ケイ酸塩－水分散体の添加速度は特に限定されないが熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマー100重量部に対して、膨潤性ケイ酸塩－水分散体を0.01～10.0重量部／分、好ましくは0.03～8.0重量部／分、より好ましくは0.05～6.0重量部／分で連続的にまたは逐次的に

添加する。混合時の系の温度は特に限定されないが、例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーが溶融状態であれば融点以上であり、好ましくは $80^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $80^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ であり、更に好ましくは $80^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ である。上記の温度範囲であれば混合温度を一定にする必要はない。従って、温度変動幅は特に限定されないが、好ましくは 100°C 以下であり、より好ましくは 80°C 以下であり、更に好ましくは 50°C 以下である。

【0066】

以上、種々の方法で混合がなされ得るが、混合時、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーは溶融状態である方が生産性、系の取扱い性、無溶媒なので安全・環境・衛生面の点で好ましく、また、膨潤性ケイ酸塩-水分散体を連続的・逐次的に添加する方法の方が膨潤性ケイ酸塩の分散性、得られる樹脂組成物の物性改良の点で好ましい。

【0067】

上記の工程(C)として、前記熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーを高分子量化する工程を行い得る。高分子量化する方法は特に限定されず、通常一般に行われる熱可塑性ポリエステル樹脂の重合方法によってなし得る。その様な方法としては、例えば、溶融重縮合法あるいは固相重縮合法が挙げられる。

【0068】

樹脂成分に他のジオール成分を共重合する場合は、溶融重縮合反応の任意の時期に所望のジオール化合物を添加・混合した後、溶融重縮合反応あるいは固相重縮合を続けて行う事により得られる。反応に必要な触媒は、必要に応じて、金属酸化物、炭酸塩、酢酸塩、及びアルコラート等の1種または2種以上を添加して使用する。

【0069】

高分子量化後の分子量は、フェノール/テトラクロロエタン(5/5重量比)混合溶媒を用いて、 25°C で測定した対数粘度が $0.3\sim 2.0$ (dl/g)であり、好ましくは $0.30\sim 1.8$ (dl/g)であり、より好ましくは $0.30\sim 1.5$ (dl/g)であり、更に好ましくは $0.30\sim 1.2$ (dl/g)なるように調整される。対数粘度が 0.3 (dl/g)未満であると機械的特性が低

く、また 2.0 (d l / g) より大きいと熔融粘度が高い為に成形流動性が低下する傾向がある。

【0070】

膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂と繊維状充填材とを熔融混練する方法は特に限定されず、通常一般に用いられる混練機を用いることによって行い得る。その様な混練機の例としては、1軸押出機、2軸押出機、バンバリーミキサー、ロールなど、系に高い剪断力を与え得る混練機が挙げられる。

【0071】

本発明の強化ポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、アクリルゴム、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、 α -オレフィンの単独重合体、2種以上の α -オレフィンの共重合体（ランダム、ブロック、グラフトなど、いずれの共重合体も含み、これらの混合物であっても良い）、またはオレフィン系エラストマーなどの耐衝撃性改良剤を添加することができる。これらは無水マレイン酸等の酸化合物、またはグリシジルメタクリレート等のエポキシ化合物で変性されていても良い。また、機械的特性、成形性などの特性を損なわない範囲で、他の任意の樹脂、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ゴム質重合体強化スチレン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリサルフォン樹脂、及びポリアリレート樹脂等を単独または2種以上組み合わせて使用し得る。

【0072】

更に、本発明の強化ポリエステル樹脂組成物には、目的に応じて、顔料や染料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、難燃剤、及び帯電防止剤等の添加剤を添加することができる。本発明の強化ポリエステル樹脂組成物は、射出成形や熱プレス成形で成形しても良く、ブロー成形にも使用できる。そのような成形品は外観、機械的特性および耐熱性等に優れる為、例えば、自動車部品、家庭用電気製品部品、精密機械部品、家庭日用品、包装・容器資

材、磁気記録テープ基材、その他一般工業用資材に好適に用いられる。

【0073】

【実施例】

以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0074】

実施例、及び比較例で使用する主要原料を以下にまとめて示す。尚、原料の精製は行っていない。

・ビスヒドロキシエチルテレフタレート：日曹丸善ケミカル（株）のNISSO-BHETを用いた（以降、BHETと称す）。

・テレフタル酸ジメチル：和光純薬（株）の和光特級を用いた（以降、DMTと称す）。

・1,4-ブタンジオール：東ソー（株）の1,4-ブタンジオールを用いた（以降、1,4-BDと称す）。

・膨潤性ケイ酸塩：クニミネ工業（株）のクニピアF（底面間隔＝13 Å）、コープケミカル（株）のME100（底面間隔＝12 Å）、豊順洋行（株）のベンゲルHVP（底面間隔＝13 Å）を用いた。

・繊維状充填材：日本電気硝子（株）のガラス繊維T-195H（以降T195Hと称す）、大阪ガス（株）の炭素繊維ドナカーボS-243（以降S243と称す）を用いた。

また、実施例および比較例における評価方法を以下にまとめて示す。

（分散状態の測定）

厚み50～100 μmの超薄切片を用いた。透過型電子顕微鏡（日本電子JEM-1200EX）を用い、加速電圧80 kVで倍率4万～100万倍で膨潤性ケイ酸塩の分散状態を観察撮影した。TEM写真において、100個以上の分散粒子が存在する任意の領域を選択し、層厚、層長、粒子数（[N]値）、等価面積円直径[D]を、目盛り付きの定規を用いた手計測またはインタークエスト社の画像解析装置PIASIIIを用いて処理する事により測定した。

平均アスペクト比は個々の膨潤性ケイ酸塩の層長と層厚の比の数平均値とした。

〔N〕値の測定は以下のようにして行った。まず、TEM像上で、選択した領域に存在する膨潤性ケイ酸塩の粒子数を求める。これとは別に、膨潤性ケイ酸塩に由来する樹脂組成物の灰分率を測定する。上記粒子数を灰分率で除し、面積 $100\mu\text{m}^2$ に換算した値を〔N〕値とした。

【0075】

平均層厚は個々の膨潤性ケイ酸塩の層厚の数平均値、最大層厚は個々の膨潤性ケイ酸塩の層厚の中で最大の値とした。

【0076】

分散粒子が大きく、TEMでの観察が不適當である場合は、光学顕微鏡（オリンパス光学（株）の光学顕微鏡BH-2）を用いて上記と同様の方法で〔N〕値を求めた。ただし、必要に応じて、サンプルはLINKAM製のホットステージTHM600を用いて240～270℃で溶融させ、溶融状態のままで分散粒子の状態を測定した。

【0077】

板状に分散しない分散粒子のアスペクト比は、長径／短径の値とした。ここで、長径とは、顕微鏡像等において、対象となる粒子の外接する長方形のうち面積が最小となる長方形を仮定すれば、その長方形の長辺を意図する。また、短径とは、上記最小となる長方形の短辺を意図する。

【0078】

また、等価面積円直径〔D〕はインタークエスト社の画像解析装置PIASII Iを用いて処理する事により測定した。

（荷重たわみ温度）

十分に乾燥（140℃、5時間）した本発明の強化ポリエステル樹脂組成物を、型締圧75tの射出成形機（東芝機械（株）、IS-75E）を用い、樹脂温度250～280℃、ゲージ圧約10MPa、射出速度約50%の条件で射出成形して、寸法約10×100×6mmの試験片を作製した。得られた試験片の荷重たわみ温度を、ASTMD-648に従って荷重1.82MPaで測定した。

荷重たわみ温度は値が大きいほど耐熱性が優れているといえる。

（曲げ特性）

荷重たわみ温度の場合と同様にして作製した試験片の曲げ強度および曲げ弾性率を、ASTMD-790に従って測定した。曲げ強度および曲げ弾性率は値が大きいほど曲げ特性が優れているといえる。

(反り)

本発明の強化ポリエステル樹脂組成物を乾燥(140℃、5時間)した後、型締圧75tの射出成形機(東芝機械(株)、IS-75E)を用い、金型温度50℃、樹脂温度250~280℃、ゲージ圧約10MPa、射出速度約50%の条件で射出成形して、寸法約120×120×1mmの平板状試験片を作製した。平面上に上記の平板状試験片を置き、試験片の4隅の内の1カ所を押さえ、残り3隅の内、平面からの距離が最も大きい値をノギス等を用いて測定した。4隅それぞれを押さえ、得られた反り値の平均値を求めた。反りは値が小さいほど、寸法精度が優れているといえる。

(異方性)

荷重たわみ温度の場合と同様の条件で作製した、厚さ約3mmのJIS1号ダンベル状試験片を用いた。上記のダンベル状試験片の中心部分を約7mm×7mmに切り取った。セイコー電子(株)社製のSSC-5200およびTMA-120Cを用い、20℃で5分間保持した後、20℃から150℃の範囲を昇温速度5℃/分で昇温した。30~120℃の範囲の線膨張係数を、MD方向とTD方向について測定し、両者の比(MD/TD)をもって異方性とした。異方性の値が1に近いほど、寸法精度に優れているといえる。

(表面光沢)

反りの場合と同様の条件で作製した、平板状試験片の表面光沢を測定した。ERICHSEN社のミニグロスマスター(mini glossmaster)を用い、反射角60°、標準板50%に対する相対値を求めた。表面光沢値が大きいほど優れているといえる。

(比重)

上記のダンベル状試験片を用い、ミラージュ貿易(株)の電子比重計ED-120Tを用いて、比重を測定した。

(色調)

上記のダンベル状試験片を用い、目視で色調の評価をした。

(対数粘度)

得られた強化ポリエステル樹脂組成物を乾燥(140℃、4時間)した後、約100mgを精秤して、フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン(1/1、重量比)混合溶媒20mlを加えて120℃で溶解した。ウベローデ型粘度計を用いて、PET系に関しては測定温度25℃、PBT系に関しては測定温度20℃にて、自動粘度測定装置(ラウダ社、ビスコタイマー)を用いて溶液粘度の測定を行い、下記式から対数粘度(η_{inh})を求めた。

$$\eta_{inh} = \{ \ln(t/t_0) \} / C$$

(ただし、式中、 t は溶液の値、 t_0 は混合溶媒のみの値、 C は濃度(g/dl))

(灰分率)

繊維状充填材および膨潤性ケイ酸塩に由来する、強化ポリエステル樹脂組成物の灰分率は、JISK7052に準じて測定した。

(製造例1)

イオン交換水3500gと185gのクニピアFを湿式ミル(日本精機(株))を用いて5000rpm、10分間攪拌して混合することによって、クニピアFが約5wt%含有された膨潤性ケイ酸塩-水分散体を得た。

【0079】

反応器に3000gのBHETを投入し、乾燥窒素気流下、140℃で攪拌しながら溶融させた。次いで系を150~170℃に保ち、150rpmで攪拌しながら膨潤性ケイ酸塩-水分散体を徐々に添加する事によって、BHETと膨潤性ケイ酸塩-水分散体を混合した。添加速度は約2000g/時間である。蒸発する水は系外に流出させた。

【0080】

膨潤性ケイ酸塩-水分散体添加終了後、系の温度を徐々に上げた。系内の温度が約220~240℃になり、添加した膨潤性ケイ酸塩-水分散体中の水の約70~80%が系外に流出したことを確認した後、7.0gのヒンダードフェノール系安定剤(旭電化(株)アデカスタブAO60、以降AO60と称す)および

0.6 g の三酸化アンチモン (Sb_2O_3) を投入し、系を更に 280°C に昇温した。昇温後、系を減圧 ($0.5 \sim 5.0 \text{ torr}$) して熔融重縮合を行う事によって膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂を得た (製造例 2 ~ 6 も同様)。

【0081】

原料の使用量は表 1 に示す。

【0082】

【表 1】

製造例			1	2	3	4	5	6
膨潤性ケイ酸塩 水一分散体	イオン交換水	g	3500	3500	3500	2000	3500	3500
	クニピア F	g	185			75		185
	ME100	g		185				
	ベンゲル HVP	g			185		350	
	添加速度	g/h	2000	2000	2000	2000	1500	1800
重合性 プレポリマー	BHET	g	3000	3000	3000	3000	3000	
	DMT	g						2200
	1,4-BD	g						1500
重合			熔融重縮合					

(製造例 2)

クニピア F の代わりに 185 g の ME100 を用いた以外は製造例 1 と同様の方法で膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂を得た。

(製造例 3)

クニピア F の代わりに 185 g のベンゲル HVP を用いた以外は製造例 1 と同様の方法で膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂を得た。

(製造例 4)

イオン交換水を 2000 g とし、クニピア F を 75 g とした以外は製造例 1 と同様の方法で膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂を得た。

(製造例 5)

クニピア F の代わりに 350 g のベンゲル HVP を用いた以外は製造例 1 と同様の方法 (ただし、膨潤性ケイ酸塩-水分散体の添加速度は約 1500 g/時間である) で膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂を得た。

(製造例 6)

実施例 1 と同様の方法でクニピア F が約 5 w t % 含有された膨潤性ケイ酸塩－水分散体を得た。

【0083】

反応器に 2200 g の DMT、1500 g の 1, 4-BD、7.0 g の AO60 および 0.60 g の Ti (OBu) 4 を投入し、反応温度約 160～190℃ で約 3 時間攪拌して、DMT と 1, 4-BD をエステル交換させる事により、PBT の低重合度体を得た。得られた低重合度体の対数粘度は 0.09 (dl/g) であった。

【0084】

系を 180～190℃ に保ち、180 r p m で攪拌しながら膨潤性ケイ酸塩－水分散体を徐々に添加する事によって、低重合度体と膨潤性ケイ酸塩－水分散体を混合した。添加速度は約 1800 g/時間である。蒸発する水は系外に流出させた。

【0085】

膨潤性ケイ酸塩－水分散体添加終了後、系の温度を徐々に上げた。系内の温度が約 220～240℃ になり、添加した膨潤性ケイ酸塩－水分散体中の水の約 70～80% が系外に流出したことを確認した後、更に 270℃ に昇温した。昇温後、減圧 (0.5～5.0 t o r r) して熔融重縮合を行い、膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂を得た。

(実施例 1)

2 軸押出機 (日本製鋼 (株)、LABOTEX 30) を用い、製造例 1 で得られた膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂 2250 g および 250 g の T195H を、設定温度 260～280℃、回転数 100 r p m の条件で熔融混練することによって強化ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果は表 2 に示す (実施例 2～7 も同様)。

【0086】

【表 2】

実施例			1	2	3	4	5	6	7
膨潤性ケイ酸塩含有 ポリエステル樹脂	a (*1)	g	2250					2250	
	b (*2)	g		2250					
	c (*3)	g			2250				
	d (*4)	g				2250			
	e (*5)	g					2250		
	f (*6)	g							2250
	灰分率(*7)	wt%	7.54	7.55	7.64	3.12	13.11	7.54	7.54
繊維状充填材	T195H	g	250	250	250	100	400		250
	S243	g						250	
対数粘度		g/dl	0.60	0.60	0.60	0.62	0.58	0.60	0.80
灰分率(*8)		wt%	16.72	16.75	16.87	7.21	26.22	16.72	16.73
[D] ≤ 3000 Å の比率		%	91	85	94	92	88	90	86
[D] の平均値		Å	1080	1260	790	1050	850	1080	1110
分散粒子数[N]		個 / wt% · 100 μ ²	135	124	210	137	198	130	140
平均アスペクト比			146	127	103	142	97	145	145
平均層厚		Å	74	94	60	76	65	75	76
最大層厚		Å	300	380	250	310	290	300	310
曲げ強度		MPa	175	168	165	121	120	188	210
曲げ弾性率		MPa	8690	8590	8510	5410	12070	9650	7180
荷重たわみ温度		℃	240	238	237	208	247	245	216
反り		mm	3.8	4.2	3.7	3.1	4.8	3.9	1.1
異方性(線膨張係数 MD/TD)			0.65	0.64	0.64	0.73	0.59	0.67	0.63
光沢		%	91.4	90.6	92.5	93.5	85.1	90.8	88.6
比重			1.490	1.491	1.489	1.429	1.596	1.443	1.485

(*1): 製造例 1 の方法で得られたもの

(*2): 製造例 2 の方法で得られたもの

(*3): 製造例 3 の方法で得られたもの

(*4): 製造例 4 の方法で得られたもの

(*5): 製造例 5 の方法で得られたもの

(*6): 製造例 6 の方法で得られたもの

(*7): 膨潤性ケイ酸塩に由来する膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂の灰分率

(*8): 層状ケイ酸塩と繊維状充填材に由来する強化熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の灰分率

(実施例 2)

膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂として製造例 2 で得られたものを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法によって強化ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。

(実施例 3)

膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂として製造例 3 で得られたものを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法によって強化ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。

(実施例 4)

膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂として製造例 4 で得られたものを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法によって強化ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。

(実施例 5)

膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂として製造例 5 で得られたものを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法によって強化ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。

(実施例 6)

T 1 9 5 H の代わりに、2 5 0 g の S 2 4 3 を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で強化ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。

(実施例 7)

製造例 6 の方法で得られた膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂 2 2 5 0 g と 2 5 0 g の T 1 9 5 H を、設定温度 2 3 0 ~ 2 5 0 °C、回転数 1 0 0 r p m で溶融混練することによって強化ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。

(比較例 1)

反応器に 3 5 0 0 g の B H E T を投入し、乾燥窒素気流下、1 4 0 °C で攪拌しながら溶融させた。次いで温度を徐々に上げ、温度が約 2 2 0 ~ 2 4 0 °C で 7 . 5 g の A O 6 0 および 0 . 6 g の S b ₂ O ₃ を投入し、系を更に 2 8 0 °C に昇温した。昇温後、系を減圧 (0 . 5 ~ 5 . 0 t o r r) して溶融重縮合を行う事によって、ポリエチレンテレフタレート樹脂を重合し、評価した。結果は表 3 に示す (比較例 2 ~ 7 も同様) 。

【 0 0 8 7 】

【表 3】

比較例		1	2	3	4	5	6	7
ポリエチレンテレフタレート	g	2300	2100	2100	2100	2100		
ポリブチレンテレフタレート	g						2300	2100
クニピアF	g		170	170		800		170
T195H	g		250		750	250		250
S243	g			250				
製造方法		熔融混練						
対数粘度	g/dl	0.62	0.62	0.62	0.62	0.61	0.81	0.80
灰分率	wt%	0.00	16.70	16.92	26.32	33.27	24.68	16.69
[D] ≤ 3000 Å の比率	%		0	0		0		0
[D] の平均値	Å	未測定	165000	158000	未測定	206000	未測定	171000
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μ ²	未測定	1以下	3	未測定	1以下	未測定	1以下
平均アスペクト比 (*1)		未測定	1.5	1.5	未測定	1.5	未測定	1.5
平均層厚 (*2)	Å		32000	32000		54000		33000
最大層厚 (*3)	Å		905000	896000		968000		913000
曲げ強度	MPa	104	113	125	154	145	85	121
曲げ弾性率	MPa	2970	5310	5920	8950	6350	2610	4960
荷重たわみ温度	℃	88	210	218	232	215	82	198
反り	mm	成形不可	19.8	21.2	25.6	12.4	21.3	25.1
異方性(線膨張係数 MD/TD)		0.61	0.16	0.19	0.13	0.46	0.48	0.19
光沢	%	未測定	60.2	62.3	58.3	55.6	88.5	61.2
比重		1.365	1.491	1.443	1.599	1.704	1.311	1.446

(*1): 板状に分散しなかったので、粒子の長径と短径の比の平均値とした。

(*2): 板状に分散しなかったので、粒子の短径の平均値とした。

(*3): 板状に分散しなかったので、粒子の短径の最大値とした。

(比較例 2)

比較例 1 と同様の方法で重合したポリエチレンテレフタレート樹脂 2 1 0 0 g、2 5 0 g の T 1 9 5 H、1 7 0 g のクニピア F および 6.3 g の A O 6 0 を、実施例 1 と同様の方法で熔融混練し、評価した。

【0088】

クニピア F を直接混練しただけでは、μm レベルの粗大なクニピア F 粒子が分散しているにすぎず、反りや異方性等の寸法精度が全く改善されない事が判った。

(比較例 3)

T 1 9 5 H の代わりに S 2 4 3 を用いた以外は比較例 2 と同様の方法で樹脂組成物を得、評価した。

【0089】

クニピア F を直接混練しただけでは、 μm レベルの粗大なクニピア F 粒子が分散しているにすぎず、反りや異方性等の寸法精度が全く改善されない事が判った。

(比較例 4)

比較例 1 と同様の方法で重合したポリエチレンテレフタレート樹脂 2 1 0 0 g、7 5 0 g の T 1 9 5 H および 6 . 3 g の A O 6 0 を実施例 1 と同様の方法で熔融混練し、評価した結果、多量のガラス繊維で曲げ特性や耐熱性は向上するものの、反りや異方性等の寸法精度および表面光沢が著しく損なわれる事がわかった。

(比較例 5)

クニピア F の量を 8 0 0 g とした以外は比較例 2 と同様の方法で樹脂組成物を得、評価した。クニピア F の添加量を増やしても、 μm レベルの粗大な粒子であるために、反りや異方性への改善効果は十分ではない。また、曲げ特性への改善効果も充分ではない。添加量を増やしたため、逆に比重が増加し、表面光沢が損なわれた。

(比較例 6)

反応器に 2 3 0 0 g の DMT、1 5 0 0 g の 1, 4 - BD、7 . 0 g の A O 6 0 および 0 . 6 0 g の T i (O B u) 4 を投入し、反応温度約 1 6 0 ~ 1 9 0 $^{\circ}\text{C}$ で約 3 時間攪拌して、DMT と 1, 4 - BD をエステル交換させた後、系の温度を徐々に上げ、2 7 0 $^{\circ}\text{C}$ に昇温した。昇温後、減圧 (0 . 5 ~ 5 . 0 t o r r) し、て熔融重縮合し、ポリブチレンテレフタレート樹脂を得、評価した。

(比較例 7)

比較例 6 と同様の方法で重合したポリブチレンテレフタレート樹脂 2 1 0 0 g、2 5 0 g の T 1 9 5 H、1 7 0 g のクニピア F および 6 . 3 g の A O 6 0 を、実施例 7 と同様の方法で熔融混練し、評価した。比較例 2 と同様に、クニピア F を直接混練しただけでは、 μm レベルの粗大なクニピア F 粒子が分散しているにすぎず、反りや異方性等の寸法精度が全く改善されない事が判った。

(比較例 8)

3 5 0 0 g のイオン交換水と 1 8 5 g のモンモリロナイトを湿式ミルにて混合

した(5000rpm、5分間)。その後、18gの γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー(株)のA-1120)を加えてから更に、2時間攪拌する事によって分散体を調製した。次いで、3000gのBHETを混合した後、水を除去し、7.0gのAO60および0.6gの Sb_2O_3 を投入し、更に280℃に昇温した。昇温後、系を減圧(0.5~5.0torr)して熔融重縮合を行う事によって樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物2250gおよび250gのT195Hを、実施例1と同様の条件で熔融混練することによって強化ポリエステル樹脂組成物を得、色調を目視評価した。比較例8ではシラン系化合物を用いたために、試験片には著しく茶褐色に着色した。一方、実施例1~7の試験片についても色調を目視評価したが、その様な着色は見られなかった。

【0090】

【発明の効果】

熱可塑性ポリエステル樹脂中に繊維状充填材熱および非常に多数でかつ均一に分散された微小薄板状の膨潤性ケイ酸塩を含有する事によって、従来に比べて少量の添加量で反りや異方性などの寸法精度を改善することができる。添加量が少量で効果が得られるため、比重上昇を抑え、成形品の外観や機械的特性を損なうことがないという別の特徴も付与される。

【0091】

さらに表面処理剤や膨潤剤等で膨潤性ケイ酸塩を処理する必要がないため、それら表面処理剤や膨潤剤等による樹脂の劣化、着色、熱安定性の低下等の悪影響がないという別の特長もある。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 機械的特性、耐熱性および寸法安定性が優れる、強化ポリエステル樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 熱可塑性ポリエステル樹脂、繊維状充填材、および層状ケイ酸塩を含有する強化ポリエステル樹脂組成物であって、樹脂組成物中に含有される層状ケイ酸塩のうち等価面積円直径〔D〕が3000 Å以下である層状ケイ酸塩の比率が20%以上である、強化ポリエステル樹脂組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社

